

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267928

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36		B 9042-4D		
	1 0 4	A 9042-4D		
B 0 1 J 29/06		A 6750-4G		
35/04	3 0 1	Z 8516-4G		
// B 0 1 J 23/40		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-28905

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

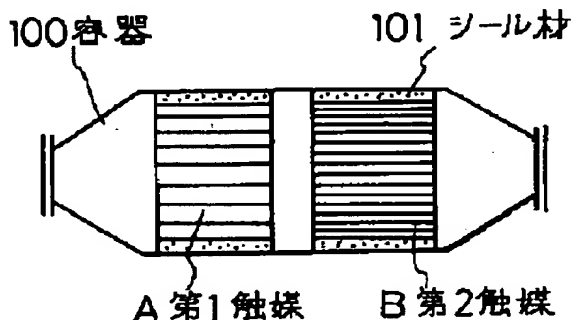
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 デーゼルバティキュレート低減用触媒装置

(57) 【要約】

【目的】 低温域でSOFを効率良く吸着してSOFの排出を防止するとともに、SO₂の生成を抑止し、かつ酸化触媒の被毒を防止すること

【構成】 活性アルミナ及びゼオライトから選ばれる材質の第1コート層をもつ第1ハニカム体よりなり排気通路の上流側に配置される第1触媒と、TiO₂、SiO₂、ZrO₂及びCaOから選ばれる材質の第2コート層と第2コート層に担持された酸化触媒とをもつ第2ハニカム体よりなり第1触媒より下流側の排気通路に配置される第2触媒と、からなるディーゼルバティキュレート低減用触媒装置。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性アルミナ及びゼオライトから選ばれる材質の第1コート層をもつ第1ハニカム体よりなり排気通路の上流側に配置される第1触媒と、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び CaO から選ばれる材質の第2コート層と該第2コート層に担持された酸化触媒とをもつ第2ハニカム体よりなり該第1触媒より下流側の該排気通路に配置される第2触媒と、からなることを特徴とするディーゼルバティキュレート低減用触媒装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジン（以下DEという）の排気ガス中に含まれるディーゼルバティキュレートを低減する触媒装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガソリンエンジンについては、排気ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩により、排気ガス中の有害物質は確実に減少している。しかしDEについては、有害成分が主としてバティキュレートとして排出されるという特異な事情から、規制も技術の開発もガソリンエンジンに比べて遅れており、確実に浄化できる排気ガス浄化装置の開発が望まれている。

【0003】 現在までに開発されているDE排気ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップを用いる方法（触媒無しと触媒付き）と、オープン型SOF分解触媒とが知られている。このうちトラップを用いる方法は、ディーゼルバティキュレートをトラップして排出を規制するものであり、特にドライスツットの比率の高い排気ガスに有効である。しかしながら再生処理装置が必要となり、再生時の触媒構造体の割れ、アッシュによる閉塞あるいはシステムが複雑になるなど、実用上多くの課題を残している。

【0004】 一方オープン型SOF分解触媒は、例えば特開平1-171626号公報に示されるように、ガソリンエンジンと同様に活性アルミナなどの担持層に白金族金属などの酸化触媒を担持した触媒が利用され、COやHCとともにディーゼルバティキュレート中のSOF (Soluble Organic Fraction) を酸化分解して浄化している。このオープン型SOF分解触媒は、ドライスツットの除去率が低いという欠点があるが、ドライスツットの量はDEや燃料自体の改良によって低減することが可能であり、かつ再生処理装置が不要という大きなメリットがあるため、今後の一段の技術の向上が期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところがオープン型SOF分解触媒は、高温下ではSOFを効率良く分解可能であるが、低温条件では酸化触媒の機能が低くSOFの浄化性能が低下するという欠点がある。そのためエンジン始動時やアイドリング運転時などには、排気ガスの温度が低く、未分解のSOFが煤となってハニカム通路内

2

に堆積する現象が起こる。そして堆積した煤により触媒に目詰まりが生じ、触媒性能が低下するという不具合があった。

【0006】 またオープン型SOF分解触媒においては、高温域で排気ガス中の SO_2 までも酸化されて SO_3 が生成し、逆にバティキュレート量が増大するという問題がある。これは、 SO_3 はバティキュレートとして測定されないが、 SO_3 はバティキュレートとして測定されるためである。特にDEにおいては排気ガス中に酸素ガスが充分存在し、 SO_2 の酸化反応が生じやすい。

【0007】 さらにオープン型SOF分解触媒では、酸化触媒はDE排気ガス中に多量に含まれる硫黄の被毒を受けて触媒活性が低下することが知られている。すなわち、燃料中の硫黄から生成する SO_2 が触媒担持層のアルミナと反応して硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) が形成され、これが酸化触媒を覆うために触媒活性が低下する。そこでボイラーなどの排気ガス処理分野では、耐硫黄被毒性に優れたチタニア (TiO_2) を触媒担持層としPt、Vなどの酸化触媒を担持した触媒が開発され、実用に供されている。しかしこの種の触媒はSOFの吸着性がなく、低温域ではSOFがそのまま排出されてしまう。

【0008】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温域でSOFを効率良く吸着してSOFの排出を防止するとともに、 SO_3 の生成を抑止し、かつ酸化触媒の被毒を防止することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明のディーゼルバティキュレート低減用触媒装置は、活性アルミナ及びゼオライトから選ばれる材質の第1コート層をもつ第1ハニカム体よりなり排気通路の上流側に配置される第1触媒と、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び CaO から選ばれる材質の第2コート層と第2コート層に担持された酸化触媒とをもつ第2ハニカム体よりなり第1触媒より下流側の排気通路に配置される第2触媒と、からなることを特徴とする。

【0010】 本発明の触媒装置は、排気通路の上流側に配置される第1触媒と、その下流側に配置される第2触媒とから構成される。第1触媒は、触媒担体基材としてのハニカム体と、ハニカム体表面に形成された第1コート層とからなる。ハニカム体はコーディエライトなどのセラミックス担体、メタル担体など、従来公知のハニカム状の多数の通路をもつものを用いることができる。その通路数は、 $100 \sim 200 \text{セル}/1 \text{in}^2$ とすることが望ましい。このようにすれば比較的通路径が大きくなり、目詰まりを防止することができる。ちなみに従来の目詰まりの程度としては、 $400 \text{セル}/1 \text{in}^2$ のハニカム体の場合で上流側端面から $10 \sim 20 \text{mm}$ の範囲に目詰まりが生じている。

【0011】 第1コート層は、活性アルミナ及びゼオラ

3

イトの一方、又は両方から形成されている。この第1コート層はSOFの吸着性能に優れ、アイドリング時などの低温域においてSOFを吸着し排出を防止する。第2触媒は、触媒担体基材としてのハニカム体と、ハニカム体表面に形成された第2コート層と、第2コート層に担持された酸化触媒とから構成されている。ハニカム体は第1触媒と同様に構成でき、コーディエライトなどのセラミックス担体、メタル担体など、従来公知のハニカム状の多数の通路をもつものを用いることができる。その通路数は、 $300 \sim 400$ セル/ 1in^2 と第1触媒より多くすることが好ましい。このようにすれば表面積が大きくなり、酸化触媒性能が充分発揮される。

【0012】第2コート層は、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び CaO の1種または複数種で構成されている。この第2コート層は SO_2 を吸着しないので、 SO_2 の酸化反応が生じにくく、パティキュレート量が低減される。そしてこの第2コート層に酸化触媒が担持されている。この酸化触媒としては、Pt、Rh、Pdなどの従来と同様の貴金属触媒などを用いることができる。場合によっては卑金属を併用することもできる。

【0013】ハニカム体への第1コート層と第2コート層の付着量は特に制限されず、従来と同様にハニカム体容積1リットル当たり $20 \sim 200\text{g}$ 程度とすることができる。また第2コート層の酸化触媒担持量は、従来と同様にハニカム体1リットル当たり $0.05 \sim 2\text{g}$ 程度である。なお、第1触媒としてセラミックフォームに活性アルミナ、ゼオライトなどのコート層を形成したもの、あるいは活性アルミナやゼオライトのペレットを用いることも考えられるが、圧力損失が大きくなるので好ましくない。

【0014】

【作用】本発明の触媒装置では、ディーゼルエンジンの排気ガスはまず第1触媒を通過する。ここで第1触媒は活性アルミナ又はゼオライトからなる第1コート層をもつため、高いSOF吸着性能を示し、アイドリング時や始動時の低温時であってもSOFが吸着され、SOFの排出が抑制される。さらに第1触媒においては SO_2 も吸着されるが、第1触媒には酸化触媒が存在しないので被毒は生じない。したがって第1触媒は被毒物トラップの役割も果たす。

【0015】一方第2触媒は、酸化触媒が担持されているため、約 300°C 以上の高温時にSOFを酸化して分解する。また高温時には、第1コート層に吸着されていたSOFは蒸気状となって第1コート層から脱離し、第2触媒で酸化分解される。また第2コート層は SO_2 の吸着能がほとんどないため、 SO_2 は酸化されずほとんどそのまま排出され、パティキュレートの排出量が低減される。さらに第2触媒では SO_2 は吸着されないで、酸化触媒の被毒は生じにくい。

【0016】また、第1触媒のハニカム通路の数を第2

4

触媒よりも少なくし、ハニカム通路の径を大きくすれば、アイドリング運転で長時間放置するなどの厳しい条件下でも、吸着されたSOFなどによりハニカム通路が閉塞されるのが防止され、目詰まりによる触媒性能の低下が防止される。

【0017】

【発明の効果】したがって本発明の触媒装置によれば、アイドリング時や始動時には第1触媒がSOFの排出を抑制し、高温時には第2触媒がSOFを酸化して分解する。また第2コート層には SO_2 は吸着されないで、高温時にも SO_2 となるのが防止されディーゼルパティキュレートの排出量が低減される。したがって低温域から高温域にわたって、 SO_2 の生成を抑制しつつSOFの排出を確実に抑制することができる。さらに低温時には、SOFは第1触媒に吸着されるので、第2触媒の目詰まりが防止され触媒性能の低下が防止される。

【0018】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。図1に本実施例の触媒装置の模式図を示す。この触媒装置は、第1触媒Aと第2触媒Bとからなり、それぞれ同一軸上に並んで容器100内にシール材101を介して保持されている。そして第1触媒Aが排気通路の上流側に位置し、排気ガスは第1触媒Aを通過した後第2触媒Bを通過するように構成されている。

【0019】なお、本実施例では第1触媒A及び第2触媒Bとして、各種組成のものを組合せて用いた。以下、それぞれの製造方法を説明することでそれぞれの構成の説明に代える。

(第1触媒A₁) 直径90mm、長さ60mm、セル数 $200\text{セル}/1\text{in}^2$ 、セル壁厚0.3mmの円柱状コージェライト質ハニカム担体を用意し、 γ -アルミナ粉末、アルミナゾル、硝酸アルミニウム、蒸留水からなるスラリーに浸漬した。引き上げて余分なスラリーを除去した後、 120°C で3時間乾燥し、 600°C で2時間焼成して活性アルミナよりなる第1コート層を形成し第1触媒A₁を得た。第1コート層の付着量は、ハニカム担体1リットル当たり 150g であった。

(第1触媒A₂) 第1触媒A₁と同一のハニカム担体に、ゼオライト粉末(H型モルデナイト)、シリカゾル、蒸留水からなるスラリーを用いて、同様にゼオライトからなる第1コート層を形成した。第1コート層の付着量は、ハニカム担体1リットル当たり約 150g であった。

(第1触媒A₃) 直径90mm、長さ60mm、セル数 $100\text{セル}/1\text{in}^2$ 、セル壁厚0.43mmの円柱状コージェライト質ハニカム担体を用いたこと以外は第1触媒A₁と同様にして、ハニカム担体1リットル当たり 150g の活性アルミナからなる第1コート層をもつ第1触媒A₃を得た。

(第2触媒B₁) 直径90mm、長さ60mm、セル数

5

400セル/1n²の円柱状コーゼライト質ハニカム担体を用意し、TiO₂粉末、TiO₂ゾル、蒸留水からなるスラリーに浸漬した。引き上げて余分なスラリーを除去した後、120℃で3時間乾燥し、600℃で2時間焼成してTiO₂よりなる第2コート層を形成した。第2コート層の付着量は、ハニカム担体1リットル当たり150gであった。

【0020】次に第2コート層をもつハニカム担体をジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、乾燥、焼成して担体1リットル

当たり1.5gのPtを担持した。
(第2触媒B₂) 第2触媒B₂と同様の第2コート層をもつハニカム担体に、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ロジウム水溶液を用いて同様にPt、Pd、Rhを担持した。この各酸化触媒の比率は、担体1リットル当たりPt:0.6g、Pd:0.6g、Rh:0.3gである。

(第2触媒B₃) 直径90mm、長さ60mm、セル数300セル/1n²の円柱状コーゼライト質ハニカム担体を用意し、SiO₂粉末、SiO₂ゾル、蒸留水からなるスラリーを用いて、担体1リットル当たり約150gのSiO₂よりなる第2コート層を形成した。そして塩化パラジウム水溶液を用いて、担体1リットル当たり1.5gのPdを担持した。

(第2触媒B₄) 第2触媒B₂と同一のハニカム担体を用意し、ZrO₂粉末、ZrO₂ゾル、蒸留水からなるスラリーを用いて、担体1リットル当たり150gのZrO₂よりなる第2コート層を形成した。そして塩化ロ

6

ジウム水溶液を用いて、担体1リットル当たり1.0gのRhを担持した。

(比較触媒C₁) 直径90mm、長さ120mm、セル数400セル/1n²の円柱状コーゼライト質ハニカム担体を用意し、γ-アルミナ粉末、アルミナゾル、硝酸アルミニウム蒸留水からなるスラリーを用いて、担体1リットル当たり約150gの活性アルミナ担持層を形成した。そしてジニトロジアンミン白金水溶液を用いて、担体1リットル当たり1.5gのPtを担持した。

10 (比較触媒C₂) 比較触媒C₁と同一のハニカム担体に同様に活性アルミナ担持層を形成し、さらに第2触媒B₂と同様に担体1リットル当たりPt:0.6g、Pd:0.6g、Rh:0.3gを担持した。

(比較触媒C₃) 比較触媒C₁と同一のハニカム担体に、SiO₂粉末、SiO₂ゾル、蒸留水からなるスラリーを用いて、担体1リットル当たり約150gのSiO₂よりなるコート層を形成した。そして塩化パラジウム水溶液を用いて、担体1リットル当たり1.5gのPdを担持した。

20 【0021】上記のそれぞれの第1触媒と第2触媒を、表1のように組合せ、図1のように容器100内に保持して実施例1~7の触媒装置とした。第1触媒が上流側に、第2触媒が下流側に位置している。また比較触媒は、それぞれを単独で図2のように容器100に保持して表2のように比較例1~3の触媒装置とした。

【0022】

【表1】

		第1触媒			第2触媒			
		記号	セル数	コート層	記号	セル数	コート層	酸化触媒
実施例	1	A ₁	200	アルミナ	B ₁	400	TiO ₂	Pt
	2	A ₁	200	アルミナ	B ₄	300	ZrO ₂	Rh
	3	A ₁	200	アルミナ	B ₃	300	SiO ₂	Pd
	4	A ₁	100	アルミナ	B ₃	300	SiO ₂	Pd
	5	A ₂	200	ゼオライト	B ₁	400	TiO ₂	Pt
	6	A ₂	200	ゼオライト	B ₄	300	ZrO ₂	Rh
	7	A ₂	100	アルミナ	B ₃	400	TiO ₂	Pt, Pd, Rh

【0023】

【表2】

		記号	セル数	コート層	酸化触媒
比較例	1	C ₁	400	アルミナ	Pt
	2	C ₂	400	アルミナ	Pt, Pd, Rh
	3	C ₃	400	SiO ₂	Pd

(試験例1) 実施例1及び比較例1の触媒装置を、排気量10

バティキュレート低減率(%) =

(上流側のバティキュレート量 - 下流側のバティキュレート量)

× 100

(上流側のバティキュレート量)

図3より、実施例1の触媒装置は比較例1に比べて安定した浄化性能を示していることがわかる。なお、この試験では排気ガス温度が最高380℃まで上昇したため、両装置とも目詰まりは生じなかった。

(試験例2) 実施例2及び比較例2の触媒装置を、それぞれ排気量3000cc、直噴式DEを搭載したトラックの排気系に設置し、アイドリング状態で連続運転して背圧を計測した。結果を図4に示す。

【0025】図4より明らかなように、実施例2の触媒装置は60時間経過後においても背圧はほとんど変化していない。すなわち目詰まりが生じていないことが明らか

*量2400cc、渦流室式DEを搭載した乗用車の排気系にそれぞれ設置した。そしてシャーシダイナモ上にて、アイドリング(30秒間)→60km/h(60秒間)を10回くり返した後、アイドリング(60秒間)→100km/h(120秒間)のパターンで走行され、5000km走行毎のバティキュレート低減率を新10モードパターンで計測した。結果を図3に示す。なお、バティキュレート低減率は、次式で示される。

【0024】

※かである。一方、比較例2の触媒装置は、12時間経過後から背圧が急激に増大し、目詰まりが相乗的に増大していることがわかる。

(試験例3) 実施例3～7及び比較例1～3の触媒装置について、試験例1と同様のパターンで耐久走行し、走行開始時及び1.5万km走行後のバティキュレート低減率を新10モードパターンで計測した。結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

		バティキュレート低減率	
		走行開始時	1.5万km走行後
実施例	3	41%	35%
	4	33%	31%
	5	39%	36%
	6	35%	30%
	7	31%	25%
比較例	1	43%	2%
	2	41%	5%
	3	15%	5%

表3より、実施例4、7は他の実施例の触媒装置に比べて値が低い。これは第1触媒のセル数が100セル/1n²と少ないことに起因するものである。しかし比較例に比べると、他の実施例と同様に1.5万km走行

後においても高い値を示している。

【0027】一方、SOF吸着能の高い活性アルミナ担持層をもつ比較例1、2は、初期には高い値を示しているが、1.5万km走行後には極端に低下し、ほとんどバ

ディキュレートを浄化できない。これは煤の堆積及びSOFの吸着による被毒に起因するものである。しかし同様の活性アルミナコート層をもつ実施例3、4、7は、走行後にも高い値を示している。これは活性アルミナコート層と酸化触媒を分離した効果によるものであることが明らかである。

【0028】さらに、比較例3は担持層にSOF吸着能がないため、初期においても低い値を示し、走行後には煤が堆積してさらに低い値となっている。すなわち本実施例のディーゼルバディキュレート低減用触媒装置によれば、目詰まりが防止され、かつアイドリング状態で長時間運転した場合にもSOFを効率良く酸化分解するこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒装置の概略構成説明図である。

【図2】比較例の触媒装置の概略構成説明図である。

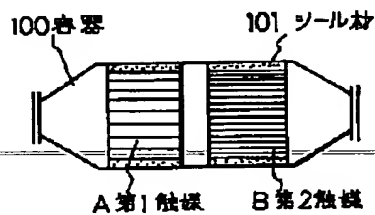
【図3】バディキュレート低減率の走行距離による変化を示すグラフである。

【図4】背圧の運転時間による変化を示すグラフである。

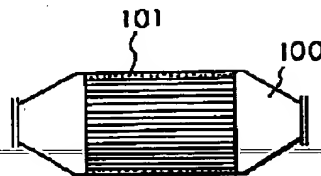
【符号の説明】

10 A：第1触媒 B：第2触媒 100：容器 1
01：シール材

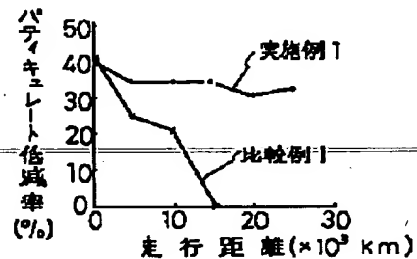
【図1】



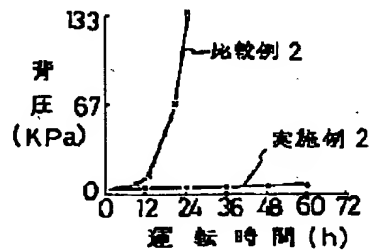
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 01 J 23/58

識別記号

庁内整理番号

A 8017-4G

F I

技術表示箇所